

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-252376

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/00	K A A			
A 0 1 N 59/00		B		
		B		
C 0 8 J 5/00				
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-09932	(71) 出願人	00003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月15日	(72) 発明者	杉浦 晃治 愛知県名古屋港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内
		(72) 発明者	鈴木 亨司 愛知県名古屋港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性熱可塑性樹脂成形体

(57) 【要約】

【目的】 無機系抗菌剤の本来の抗菌特性を有効に利用して、樹脂成形体が嵩高い形状を有する場合であっても、優れた抗菌性を発揮することができる熱可塑性樹脂成形体を提供する。

【構成】 メルトインデックスが10g/10min以上である熱可塑性樹脂と無機系抗菌剤からなる配合物を成形してなる抗菌性熱可塑性樹脂成形体。

(2)

特開平7-252376

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】メルトインデックスが $10\text{g}/10\text{min}$ 以上である熱可塑性樹脂と無機系抗菌剤からなる配合物を成形してなることを特徴とする抗菌性熱可塑性樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は無機系抗菌剤を配合した熱可塑性樹脂からなる抗菌性熱可塑性樹脂成形体に関する。更に詳しくは、安定して抗菌効果を示す抗菌性熱可塑性樹脂成形体に関するものであり、得られた成形体は防カビ、防藻又は抗菌性を必要とされるプラスチック製品として使用することが可能なものである。

【0002】

【従来の技術】従来から無機系抗菌剤として、銀や銅等の抗菌性を示す金属を活性炭、アパタイト、ゼオライト等に担持させたものが知られている。これらは有機系抗菌剤と比較して安全性が高いうえ、揮発及び分解しないため抗菌効果の持続性に優れ、しかも耐熱性に優れる特徴を有している。そのため、これらの抗菌剤と各種高分子化合物とを混合することにより抗菌性樹脂組成物とし、これを用いて繊維状、フィルム状又は各種形状の成形体等に加工し、各種用途に用いられている。

【0003】しかし、これら無機系抗菌剤を添加した抗菌性樹脂組成物はフィルム状及び繊維状などに成形する場合、無機系抗菌剤粒子が樹脂表面に露出する確率が高いため、樹脂組成物100重量%に対し数重量%程度、例えば1重量%の添加量を配合し、公知の方法で成形するのみで十分な抗菌効果が発揮されるが、射出成形、押し出し成形などで得られる嵩高い形状を有する一般的な樹脂成形体では、単に無機系抗菌剤を公知の方法で樹脂に配合し成形するのみでは樹脂成形体の表面に抗菌剤を露出させることは困難であり、抗菌剤が有する本来の抗菌効果を十分に発揮させることができないという問題があり、その改善が望まれている。無機系抗菌剤は樹脂に対し分散性よく混合し、しかも表面に露出させなければ抗菌効果が充分発揮されない。射出又は押し出し成形体のみならず繊維又はフィルム状でも太い繊維や厚いフィルムに成形する場合には同様の傾向がみられ、その内部に無機系抗菌剤を備えて含有させようとした場合、十分な抗菌性が得られないと考えられている。十分な抗菌効果を得るためには抗菌剤を多く添加すればよいが、経済的ではないし、樹脂本来の他の物性を損ないかねない。

【0004】一方、無機系抗菌剤をワックス類と混合し、混合により生じる熱又は圧力及び加熱により溶けた該ワックス類で無機系抗菌剤を被覆した無機系抗菌剤粒子の樹脂用マスターバッチを樹脂に練り混むことにより、変色を防止し、安定した抗菌力を得る方法が提案されて

2

克斯類と単に混合しただけでは十分な抗菌効果が得られず、根本的な問題の解決には至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は無機系抗菌剤の本来の抗菌特性を有効に利用して、樹脂成形体が嵩高い形状を有する場合であっても、優れた抗菌性を発揮することができる熱可塑性樹脂成形体を提供することを課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、無機系抗菌剤を添加する熱可塑性樹脂としてメルトインデックスが $10\text{g}/10\text{min}$ 以上の樹脂を用いることが極めて有効であることを見だし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明はメルトインデックスが $10\text{g}/10\text{min}$ 以上である熱可塑性樹脂と無機系抗菌剤からなる配合物を成形してなることを特徴とする抗菌性熱可塑性樹脂成形体である。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。

○メルトインデックス  
メルトインデックス（以下MIと略し、単位は $\text{g}/10\text{min}$ とする）は、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を表す尺度であり、メルトフローレート（MFR）などと同義語であり、ASTM D1238やJISK7210に規定された押出型プラストメーターを用いて、一定の温度、圧力でオリフィスから熱可塑性樹脂材料を押し出し、押し出された量を10分間当たりのグラム数に換算して表した数値である。一般にMIの値が大きい樹脂ほど、溶融時の流動性や加工性が良好であるが、引張り強さ、耐ストレスクラッキング性などが低下する。本発明に用いる熱可塑性樹脂のMIは $10\text{g}/10\text{min}$ 以上であり、樹脂特性を損なわず、抗菌性を高める上で好ましくは $20\text{g}/10\text{min}$ 以上であり、樹脂成形体の抗菌力を特に高める上では $25\text{g}/10\text{min}$ 以上がより好ましい。

【0008】○熱可塑性樹脂

本発明における熱可塑性樹脂は、天然性樹脂、合成樹脂又は半合成樹脂の何れであってもよい。具体的には樹脂としてポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリビニルアルコール、EVA、セルロース系プラスチック、セルロースアセート、ポリエステル、ポリカーボネイト及びシリコン樹脂等がある。

【0009】これら熱可塑性樹脂は単品でなく他の樹脂及びフィラーなどとブレンドすることもできる。その好ましい配合割合は、熱可塑性樹脂100重量部当たり10重量部迄である。さらに、熱可塑性樹脂の物性を改善す

(3)

特開平7-252376

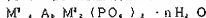
3

4

ともできる。具体例としては、原料、染料、酸化防止剤、耐光安定剤、燃焼剤、帯電防止剤、発泡剤、耐腐蝕強化剤、ガラス繊維、防湿剤及び増量剤などがある。また、無機系抗菌剤以外に有機系抗菌・防カビ剤を別に添加することにより効果の連続性、効力増進をはかることもできる。これらの添加剤の好ましい配合割合は熱可塑性樹脂100重量部当たり10重量部迄である。

#### 【0010】無機系抗菌剤

本発明における無機系抗菌剤は、銀及び銅等の抗菌性を有する金属イオンとして知られている抗菌性金属イオンを担持させた無機化合物であれば特に制限はなく、抗菌性金属イオンを担持させる無機化合物としては、例えば以下のものがある。即ち、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル等の無機系吸着剤、ゼオライト、ハイドロクシアパタイト、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム、ハイドロタルサイト等の無機イオン交換体がある。これらの無機化合物に抗菌性金属イオンを担持させる方法には特に制限はなく、今までに知られた担持方法は、本



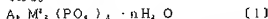
( $M^a$  は銀、銅、亜鉛、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、銀素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウム又はクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、 $A$  はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、 $M^b$  は4価金属であり、 $n$  は0 ≤  $n$  ≤ 6 を満たす数であり、 $a$  及び  $b$  はいずれも1 ≤  $a$  かつ  $b$  = 1 を満たす正数である。但し、1は $M^b$  の価数であり、 $m$  は $A$  の価数である。)

【0012】上記一般式(2)で示される化合物は、アモルファス又は空間群 $R\bar{3}c$ に属する結晶性化合物であり、骨構成イオンが3次元網目状構造を作る化合物を表す。本発明に用いるリン酸系抗菌剤としては、日光に暴露したときの発色が少ないことから、3次元網目状構造を有する結晶性化合物が好ましい。上記一般式(2)における $M^b$  は、いずれも防カビ、抗菌性及び防汚性を示す金属として知られたものであり、これらの中で銀は、安全性の他、防カビ、抗菌性及び防汚性を高めることができる金属として特に好適である。

【0013】上記一般式(2)における $A$ は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属イオン又は水素イオンがあり、これらの中で、化合物の安定性及び安価に入手できる点からカリウム、ナトリウム、アンモニウムイオン及び水素イオンが好ましいものである。 ※

※ ずれも採用でき、例えば物理吸着又は化学吸着により担持させる方法、イオン交換反応により担持させる方法、結合剤により担持させる方法、抗菌性金属化合物を無機化合物に打ち込むことにより担持させる方法、蒸着、溶解析出反応、スバクタ等の薄層形成法により無機化合物の表面に抗菌性金属化合物の薄層を形成させることにより担持させる方法がある。

【0011】上記の無機化合物の中で、無機イオン交換体は抗菌性金属イオンを強固に担持できることから好ましく、特に下記一般式(1)で示されるリン酸ジルコニウム塩系無機イオン交換体は好ましい化合物であり、特に好ましい抗菌剤は下記一般式(2)で示される化合物である。

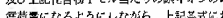
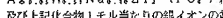
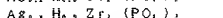
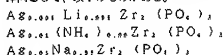


( $A$  はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、 $M^a$  は4価金属であり、 $n$  は0 ≤  $n$  ≤ 6 を満たす数であり、 $b$  は  $m$  = 1 を満たす正数である。但し、 $m$  は $A$  の価数である。)



※ 【0014】上記一般式(2)における $M^b$  は、4価金属であり、好ましい具体例には、ジルコニウム、チタン又は錫があり、化合物の安全性を考慮すると、ジルコニウム及びチタンは、特に好ましい4価金属である。

【0015】上記一般式(2)のリン酸系化合物の具体例として、以下のものがある。



及び上記化合物1モル当たりの銀イオンの電荷量と同じ電荷量になるようにしながら、上記各式における $Ag$ を $Zn$ 、 $Mn$ 、 $Ni$ 、 $Pb$ 、 $Hg$ 、 $Sn$ 、又は $Cu$ と置換した化合物等がある。

【0016】本発明に用いるリン酸系化合物を合成する方法には、焼成法、湿式法及び水熱法等があり、例えば以下のようにして容易に得ることができ、

#### ・網目状構造リン酸塩の合成

焼成法により合成する場合、炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )又は炭酸ナトリウム( $Na_2CO_3$ )等のアルカリ金属を含有する化合物、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )等のジルコニウムを含有する化合物及びリン酸二水素アンモニウム( $(NH_4)_2HPO_4$ )等のリン酸基を含有する化合物を、モル比で約1:4:6となるように混合し、これを1100~1400℃で焼成することにより、一般式(3)

(4)

特開平7-252376

5

〔A'〕はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又はアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、xはA'が1価であるときは1であり、A'が2価であるときは1/2である)で示される化合物を得る。これを、空温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ において、適当な濃度で銀イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔2〕で示される化合物を得る。なお、一般式〔2〕におけるAイオンが水系イオンである化合物は、上記一般式〔3〕で表される化合物を、空温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ における硝酸、硫酸及び塩酸等の無機酸水溶液中に浸漬することにより、一般式 $\text{H}_{(1-x)}\text{A}'_x\text{M}_2(\text{P}\text{O}_4)_3$  (xは0又は1未満の数)で示される化合物〔4〕を得、更にこれを適当な濃度で銀イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔2〕で示される化合物を得る。

【0017】また、湿式法により合成する場合、オキシ塩化ジルコニウム水溶液を攪拌しながら、その中にシロウ酸を加え、さらにリン酸を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3に調整し、10時間加熱還流後、沈殿物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、細目状リン酸ジルコニウム $[\text{Na}_2\text{Zr}(\text{P}\text{O}_4)_3]$ を得る。これを適当な濃度で抗菌性金属を含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔2〕で示される化合物を得る。

【0018】また、抗菌性及び耐蝕性に優れた抗菌剤を得るためには、上記リン酸四価金属塩に、抗菌性金属イオンと共に水系イオンを担持させ、焼成することが好ましい。焼成四価金属塩がアンモニウムイオンを有する場合は、焼成によりアンモニウムイオンが熱分解して水系イオンが残るため、リン酸四価金属塩に水系イオンを担持させる必要はない。一方、リン酸四価金属塩がアンモニウムイオンを有しないか、極めて少量しか有しない場合、リン酸四価金属塩に水系イオンを担持させる方法には酸性溶液に浸漬させる方法がある。酸性溶液の好ましい具体例として、塩酸、硫酸、硝酸等の水溶液がある。酸性溶液の酸濃度、温度、浸漬時間は、特に制限はないが、一般に酸濃度が高いほど、短時間で水系イオンを担持させることができることから、好ましい酸濃度は0.1N以上であり、好ましい処理温度は $40^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、浸漬時間は10分以上、より好ましくは60分以上である。

【0019】焼成工程はリン酸四価金属塩に抗菌性金属イオン及び水系イオン又はアンモニウムイオンを担持させた後に実施することが、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を向上させ、変色を高度に防止した抗菌剤を得るために好ましい。また、この焼成工程により、抗菌剤に付着していた水分がほとんど存在しなくなる為、制膜への加工性も向上する。焼成温度は $500 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $600 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$ で焼成すると良い。 $500^{\circ}\text{C}$ 未満の温度

とすることが不十分であり、 $1300^{\circ}\text{C}$ 以上で焼成すると抗菌性が低下する、あるいは薄状干状のリン酸四価金属塩が融着し、微粒状の抗菌剤を得られなくなる恐れがある。焼成時間に特に制限はなく、通常1 $\sim$ 20時間の焼成により充分な効果が得られる。昇温速度及び降温速度についても、特に制限はなく、焼成炉の能力、生産性等を考慮して適宜調整することができる。

【0020】防かび、抗菌性及び防菌性を発揮させるには、一般式〔2〕におけるaの値は大きい方がよいが、aの値が0.001以上であれば、充分に防かび、抗菌性及び防菌性を発揮させることができる。しかし、aの値が0.001未満であると、防かび、抗菌性及び防菌性を長時間発揮させることが困難となる恐れがあるので、aの値を0.01以上の値とすることが好ましい。又、経済性を考慮すると、aの値は0.5以下が適当である。

【0021】上記一般式〔2〕で表される抗菌剤は、熱及び光の暴露に対して安定であり、 $500^{\circ}\text{C}$ 、場合によっては $800^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ での加熱後であっても構造及び組成が全く変化せず、紫外線の照射によっても何等変色を起こさず、又液体状態にある水と接触したり、酸性溶液中でも骨格構造の変化がみられない。従って、各種成型加工物を得る際の加工及び保存、さらには従来の抗菌剤のように、使用時に、加熱温度あるいは湿光条件等の制約を受けることがない。

【0022】無機系抗菌剤の好ましい配合割合は、抗菌性熱可塑性樹脂成形体100重量部当たり0.1 $\sim$ 5重量部である。0.1重量部未満の添加量では一般的な成形体においては充分な抗菌性を得ることが困難となる恐れがあり、5重量部より多く添加すると、熱可塑性樹脂成形体の諸物性を悪くする恐れがある。嵩高い形状の一般的な成形品の場合、抗菌剤の好ましい添加量は0.3 $\sim$ 2重量部である。

【0023】〇無機系抗菌剤の添加方法

本発明における無機系抗菌剤の添加方法は公知の方法であればどれも採用できる。具体的には、抗菌剤を高濃度で熱可塑性樹脂と混合したマスターバッチとしたものを樹脂成形体の主要な熱可塑性樹脂に添加する方法、抗菌剤を粉末の状態で直接又はオイルなどを添加して熱可塑性樹脂に添加する方法、抗菌剤と分散剤又はワックスなどを混合した粉末状もしくはマスターバッチとして添加する方法等が挙げられる。これらの方法の中で、抗菌剤の分散性及び取扱い性等から、抗菌剤を高濃度で熱可塑性樹脂と混合したマスターバッチを用いる方法が好ましい。マスターバッチ用熱可塑性樹脂は、天然性樹脂、合成樹脂又は半合成樹脂の何れであってもよい。具体的な樹脂種類にはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ABS樹脂、AS樹脂、メタ

(5)

特開平7-252376

8

7

A、セルロース系プラスチック、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリカーボネート及びシリコン樹脂等がある。マスターバッチ用熱可塑性樹脂は抗菌性熱可塑性樹脂成形体の主要な樹脂と同様の樹脂を用い、また、その樹脂特有の物性が損なわれない、また、熱可塑性樹脂成形体の表面にて必ず異なる種類の樹脂を故意に用いることにより抗菌性の向上をはかることも可能である。

【0024】本発明におけるマスターバッチ用熱可塑性樹脂のM1は特に制限はないがM1の高いもののほうが抗菌効果が高くなる傾向があるため、マスターバッチ用樹脂もM1の高い（例えば、 $10g/10min$ 以上）の樹脂を用いることが好ましい。マスターバッチ用熱可塑性樹脂への抗菌剤の添加量に制限はないが、少ないとマスターバッチ用樹脂を成形用樹脂に多く入れることになりM1が大きく変わってくるため好ましくない。成形体用樹脂へのマスターバッチ用熱可塑性樹脂の配合率は多くても20重量%以下に抑え、ある程度の均一分散性を得るためにはマスターバッチにおける無機系抗菌剤の添加量は10重量%以上50重量%以下が好ましい。

【0025】無機系抗菌剤とマスターバッチ用熱可塑性樹脂との成形物の加工方法は公知の方法をどれも採用でき、例えば無機系抗菌剤と熱可塑性樹脂パウダーをヘンシェルミキサーで混合した後、押し出し成形機にてベレット状に成形する方法、無機系抗菌剤をベレットに直接混合し、押し出し成形機にてベレット状に成形する方法、無機系抗菌剤と熱可塑性樹脂をニーダーで混合後粒状化する方法、熱可塑性樹脂を加熱溶解し、液状化した後に無機系抗菌剤を添加、混合し、冷却することにより固化した、粒状化する方法などがある。また、これらの混合の際に公知のワックスなどの分散剤を適量配合してもよく、例えば無機系抗菌剤と分散剤を混合し、粒状化したものを熱可塑性樹脂と混合しベレット状に成形する方法がある。

【0026】マスターバッチの熱可塑性樹脂への配合方法は、公知の方法をどれも採用できる。熱可塑性樹脂は粉末状では成形が困難なうえ充分な抗菌効果が得られない恐れがあるためベレット状等の成形物とすることが好ましい。

【0027】○成形方法

本発明の抗菌性熱可塑性樹脂成形体は、熱可塑性樹脂の特性に合わせて適当な温度又は圧力で加熱及び加圧又は減圧しながら混合、混入又は浸透する方法によって容易に調製することができ、それらの具体的操作は常法により行えば良く、種々の形態に成形することができる。具体的な成形方法の例としては押し出し成形、射出成形、カレンダー加工、真空成形、発泡成形が挙げられ、あらゆる公知の加工技術と機械が使用可能である。

【0028】この様にして得られた本発明の抗菌性樹脂

せることができ、また化学的及び物理的に優れた安定性を有しているため厳しい環境下においても長期防カビ・抗菌性及び防汚性を有しており、その上、安全性及び加工性に優れる。

【0029】○用途

本発明の抗菌性熱可塑性樹脂成形体は、防カビ、防汚及び抗菌性を有する樹脂成形体が必要とされる種々の分野で有効である。具体的用途としては、例えば浴室関係では浴槽、桶除機、洗濯機、風呂機、VTR、テレビ、テープレコーダー、OA機器など、車両関係の内装、電話機、雑貨関係では住宅用品、各種容器、スポーツ用品、日用品、台所用品、風呂用品、建材、光学機器、文房具、繊維製品、水処理用品、防水シートなどが挙げられる。

【0030】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

【実施例】

参考例1（抗菌剤の調製）

硫酸ジルコニウムの水溶液及びリン酸の水溶液をジルコニウムとリンの原子比が2：3になるように混合することにより抗菌剤を生じさせ、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを2に調整したのち、水熱法下で130℃、12時間加熱することにより結晶性リン酸ジルコニウム（ $Na_2Zr_2(PO_4)_3$ ）を得た。上記で得たリン酸塩系化合物をよく水洗後、硝酸銀及び1Nの硝酸水溶液に添加し、80℃で4時間攪はんした後、充分水洗、乾燥した。これを炭酸銅にて750℃で4時間焼成した後、軽く粉碎することにより抗菌剤 $Ag_{0.1}Na_{0.15}H_{0.1}Zr_{0.2}P_{0.3}$ を得た。得られた抗菌剤は平均粒径が0.72ミクロンである白色粉末である。

【0031】実施例1（抗菌性ポリプロピレン樹脂成形体の調製）

参考例1にて調製した抗菌剤を、高密度ポリエチレン（昭和臨工株式会社製商品名ショウレックス5003BH、 $M1=0.3g/10min$ ）に25wt%の添加量で混合し一軸押出機にてマスターバッチを各々調製した。このマスターバッチを三井石油化学株式会社製ポリプロピレン樹脂J700（ $M1=11$ 、試作No.1）又はSJ810（ $M1=18$ 、試作No.2）又はJ800（ $M1=25$ 、試作No.3）にそれぞれ4wt%混合し各機製作所株式会社製射出成形機M-50AII-DMを用いて成形温度200℃で射出成形し、抗菌剤約1%を含有する $1cm \times 1cm \times 2mm$ のポリプロピレンプレートを調製した。比較のため、ポリプロピレン樹脂として三井石油化学株式会社製J400（ $M1=2.5$ 、試作No.4）又はJ600（ $M1=7$ 、試作No.5）を用いた以外は同様の操作により抗菌性ポリプロピレンプレートを調製した。また、抗菌剤を含有させたマスターバッチを配合せずにポリプロピレン樹

(6)

特開平7-252376

9

10

した(試作No. 6)

【0032】実施例2(抗菌性ABS樹脂成形体の調製)

参考例1にて調製した抗菌剤を日本合成ゴム株式会社製ABS樹脂JSR21(MI=13)に対し20wt%の添加量で混合し一軸押出機にてマスターバッチを作製した。このマスターバッチを日本合成ゴム株式会社製ABS樹脂JSR12A(MI=14、試作No. 7)又はJSRNF94(MI=25、試作No. 8)又はJSR38(MI=43、試作No. 9)に対し5wt%混合し名機製作所株式会社製射出成形機M-50AII-DMを用いて成形温度220℃で射出成形し、抗菌剤約1%を含有する11cm×11cm×2mmのABSプレートを作製した。

【0033】比較のためABS樹脂に日本合成ゴム株式会社製JSR42(MI=2g/10min、試作No. 10)又はJSRXT01(MI=7、試作No. 11)を用いた以外は同様の操作により抗菌性ABSプレートを作製した。また、抗菌剤を配合せずにJSR12Aを用いて同様に成形したABSプレートを作製した(試作No. 12)。

\*

\*【0034】実施例3(抗菌性評価方法)

実施例1及び2で作製したポリプロピレン樹脂又はABS樹脂プレートの抗菌力を、以下の方法により評価した。試験菌には大腸菌を用い、抗菌性プレートを3cm×3cmに切り、プレート1枚当たりの菌数が $10^4 \sim 10^5$ 個となるように菌液0.2mlを表面に均等に接種し、その上からポリエチレンラップをした状態で27℃で保存した。保存開始から0時間後(経時添加菌数)及び3時間又は6時間保存した後に、菌数測定用培地(SCDLP液体培地)で供試品片上の生菌数を洗い出し、この洗液を試験液とした。この試験液について、菌数測定用寒天培地を用いる便器平板培養法(37℃2日間)により生菌数を測定して、抗菌性プレートの3cm×3cm当りの生菌数に換算した。上記のようにして得られた抗菌性試験の結果を表1に示した。なお抗菌性試験の初発菌数は $1.0 \times 10^5$ 、3時間又は6時間後のサンプルを用いずに同様の操作を行った対照の菌数はそれぞれ $9.8 \times 10^4$ 、 $9.4 \times 10^4$ であった。

【0035】

表1】

試料 No.	菌 数		試料 No.	菌 数	
	3時間後	6時間後		3時間後	6時間後
1	$1.1 \times 10^5$	$7 \times 10^4$	7	$6 \times 10^5$	$10^5$ 以下
2	$10^5$ 以下	$10^5$ 以下	8	$10^5$ 以下	$10^5$ 以下
3	$10^5$ 以下	$10^5$ 以下	9	$10^5$ 以下	$10^5$ 以下
4	$1.0 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$	10	$5.8 \times 10^4$	$4.1 \times 10^4$
5	$3.3 \times 10^4$	$6.1 \times 10^3$	11	$3.6 \times 10^4$	$8.3 \times 10^3$
6	$7.2 \times 10^4$	$9.1 \times 10^4$	12	$1.4 \times 10^5$	$7.3 \times 10^4$

【0036】

【発明の効果】本発明の抗菌性熱可塑性樹脂成形体は、高い形状を有する場合であっても、抗菌剤の本来の抗\*

※菌特性を利用して、高い抗菌効果を発揮する材料として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号 片内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 8 J 3/22

(7)

特開平 7-252376

(72)発明者 加藤 秀樹

愛知県名古屋市港区船場町 1 番地の 1 東  
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内

特開平7-252376

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成13年4月10日(2001.4.10)

【公開番号】特開平7-252376

【公開日】平成7年10月3日(1995.10.3)

【年号号数】公開特許公報7-2524

【出願番号】特願平6-69982

【国際特許分類第7版】

C08K 3/00 KAA

A01N 59/00

61/00

C08J 5/00

C08L 101/00

// C08J 3/22

【F1】

C08K 3/00 KAA

A01N 59/00

61/00

C08J 5/00

C08L 101/00

C08J 3/22

【手続補正書】

【提出日】平成12年8月4日(2000.8.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】メルトインデックスが $2.5\text{ g}/10\text{ min}$ 以上である熱可塑性樹脂と無機系抗菌剤からなる配合物を成形してなることを特徴とする抗菌性熱可塑性樹脂成形体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。

○メルトインデックス

メルトインデックス(以下MIと略し、単位は $\text{g}/10\text{ min}$ とする)は、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を表す尺度であり、メルトフローレート(MFR)などと同義語であり、ASTMD1238やJISK7210に規定された押出型プラスチックを用いて、一定の温度、圧力でオリフィスから熱可塑性樹脂材料を押出し、押し出された量を10分間当たりのグラム数に換算して表した数値である。一般にMIの値が大きい樹

脂り強さ、耐ストレスクラッキング性能などが低下する。

本発明に用いる熱可塑性樹脂のMIは $2.5\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であり、 $2.5\text{ g}/10\text{ min}$ 未満では、樹脂特性を損ない、樹脂成形体の抗菌力も低下する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】実施例1(抗菌性ポリプロピレン樹脂成形体の調製)

参考例1にて調製した抗菌剤を、高密度ポリエチレン【昭和電工株式会社製商品名ショウレックス5003BH, MI=0.3g/10min】に25wt%の添加量で混合し一軸押出機にてマスターバッチを各々作製した。このマスターバッチを三井石油化学工業株式会社製ポリプロピレン樹脂J800(MI=2.5, 試作No. 1)に対し各々4wt%混合し各機製作所株式会社射射出成形機M-50AII-DMを用いて成形温度200℃で射出成形し、抗菌剤約1%を含有する11cm×11cm×2mmのポリプロピレンプレートを作製した。比較のため、ポリプロピレン樹脂として三井石油化学工業株式会社製J400(MI=2.5, 試作No. 2)又はJ600(MI=7, 試作No. 3)を用いた以外は同様の操作により抗菌性ポリプロピレンプレートを作製し

特開平7-252376

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】実施例2（抗菌性ABS樹脂成形体の調製）

参考例1にて調製した抗菌剤を日本合成ゴム株式会社製ABS樹脂JSR21（MI=13）に対し20wt%の添加量で混合し一軸押出機にてマスターバッチを作製した。このマスターバッチを日本合成ゴム株式会社製ABS樹脂JSRNF94（MI=25、試作No. 4）又はJSR38（MI=43、試作No. 5）に対し5wt%混合し名機製作所株式会社射出成形機M-50AII-DMを用いて成形温度220℃で射出成形し、抗菌剤約1%を含有する11cm×11cm×2mmのABSプレートを作製した。

【手続補正5】

\*【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】比較のためABS樹脂に日本合成ゴム株式会社製JSR42（MI=2g/10min、試作No. 6）又はJSRXT01（MI=7、試作No. 7）を用いた以外は同様の操作により抗菌性ABSプレートを作製した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

【表1】

\*

試料 No.	菌 数		試料 No.	菌 数	
	3時間後	6時間後		3時間後	6時間後
1	10 <sup>2</sup> 以下	10 <sup>2</sup> 以下	5	10 <sup>2</sup> 以下	10 <sup>2</sup> 以下
2	1.0×10 <sup>4</sup>	1.3×10 <sup>4</sup>	6	5.8×10 <sup>4</sup>	4.1×10 <sup>4</sup>
3	3.3×10 <sup>4</sup>	6.1×10 <sup>3</sup>	7	3.6×10 <sup>4</sup>	8.3×10 <sup>3</sup>
4	10 <sup>2</sup> 以下	10 <sup>2</sup> 以下			

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-252376

(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl.

C08K 3/00

A01N 59/00

A01N 61/00

C08J 5/00

C08L101/00

// C08J 3/22

(21)Application number : 06-069982

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1994

(72)Inventor : SUGIURA KOJI

SUZUKI KOJI

KATO HIDEKI

(54) ANTIBACTERIAL THERMOPLASTIC RESIN MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin molding which exhibits excellent antibacterial properties even when it is bulky by effectively utilizing the antibacterial properties inherent in an inorg. antibacterial agent.

CONSTITUTION: The resin molding is obtd. by molding a compsn. comprising a thermoplastic resin having a melt index of 10g/10min or higher and an inorg. antibacterial agent.